

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE  
SERVICE  
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

# BREVET D'INVENTION

P.V. n° 58.466

N° 1.477.021

Classification internationale :

G 03 c

**Matières photographiques.**

Société dite : ILFORD LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

**Demandé le 21 avril 1966, à 15 heures, à Paris.**

Délivré par arrêté du 6 mars 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 15 du 14 avril 1967.)

(Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 21 avril 1965, sous le n° 16.786/1965, au nom de la demanderesse.)

Cette invention concerne la production d'enregistrements photographiques et des matières photographiques utilisées dans ce but.

En raison du prix toujours croissant de l'argent, il est devenu important, ces dernières années, de réduire la quantité d'argent utilisée (sous forme d'halogénure d'argent) dans la matière photographique. Le but de la présente invention est de fournir un procédé et des matières pour la production d'enregistrements photographiques, grâce à quoi on peut obtenir une densité donnée de l'image avec une quantité réduite d'argent.

Un procédé de reproduction photographique qui comprend les stades suivants : on expose la matière photographique, qui inclut une couche-support revêtue d'une couche contenant un halogénure d'argent dans un liant durcissable et aussi un mélange générateur de couleur et sensible à la chaleur, et un agent de développement dont le produit d'oxydation formé dans le développement est capable de durcir le liant; on développe l'image latente ainsi formée, en traitant la matière avec une solution alcaline aqueuse, ce qui durcit ainsi les portions de la couche d'halogénure d'argent en contact avec l'agent de développement oxydé, on élimine les portions non durcies de cette couche, et ensuite on chauffe la matière photographique formant ainsi une image colorée qui renforce l'image d'argent constituée au cours du développement.

Dans une autre caractéristique de l'invention, le mélange produisant de la couleur sous l'action de la chaleur est dans un liant durcissable et se trouve dans une couche adjacente à la couche contenant de l'halogénure d'argent. Puisque la densité finale de l'image est constituée à la fois par l'argent et le colorant l'existence de l'image colorée réduit la quantité d'argent qui serait autrement indispensable pour obtenir la même densité.

L'invention inclut aussi une matière photographique nouvelle qui comprend une couche-support couverte d'une couche contenant un halogénure d'argent dans un liant durcissable, un mélange se colorant à chaud, et un agent révélateur dont le produit d'oxydation formé pendant le développement est capable de durcir le liant.

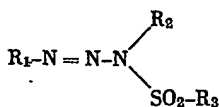
Le mélange donnant un colorant peut se trouver dans une couche adjacente à la couche d'émulsion d'halogénure d'argent.

Il est préférable d'employer de la gélatine comme liant durcissable sensible dans la couche d'émulsion d'halogénure d'argent et dans la couche contenant le mélange se colorant à chaud, le cas échéant.

Cependant on peut utiliser d'autres liants durcissables, comme l'alcool polyvinylique et une polyacrylamide modifiée (le brevet britannique n° 967.208 décrit une polyacrylamide convenable).

Il est préférable que le révélateur soit présent dans la couche contenant l'halogénure d'argent, mais il peut se trouver dans la couche contenant le mélange se colorant à chaud si elle existe.

Par mélange se colorant à chaud, on entend un mélange qui comprend un générateur de couleur ainsi qu'un agent de copulation et un solide insoluble dans l'eau et fusible à 60-200°, cette matière solide fusible étant susceptible, à l'état fondu, de dissoudre soit le générateur de couleur, soit l'agent de copulation, soit les deux. Ainsi, lorsque le mélange est chauffé et que le solide fond, l'agent de copulation peut se coupler avec le générateur de couleur pour former un colorant stable. Des exemples de mélanges convenables produisant un colorant à chaud sont décrits dans le brevet anglais n° 1.031.542 au nom de la demanderesse. Cette demande décrit un mélange produisant de la couleur à chaud à base de colorant triazénique répondant à la formule I :



(dans laquelle  $R_1$  et  $R_3$  sont des groupes aryle substitués ou non, et  $R_2$  est un méthyle ou éthyle), un composé azoïque qui copulera avec le triazène et un solide fondant entre 60 et 150°, qui à l'état fondu est un solvant du triazène du composé azoïque de copulation précédemment nommés. De tels composés azoïques de copulation convenable sont le résorcinol, phloroglucinol, naphтол, ou les anilides d'esters cétoniques. Des solides convenables fondant entre 60 et 150° sont l'acétanilide, la benzoiné et la furoïne. D'autres mélanges convenables produisant une coloration à chaud sont décrits dans le brevet britannique n° 989.382. Cependant, dans la demande anglaise n° 3.243/64, et le brevet anglais n° 989.382, indiqués ci-dessus, les solides décrits ont des points de fusion inférieurs à 150°. On peut utiliser dans la présente invention d'autres solides fusibles à point de fusion supérieur, par exemple la benzanilide. D'autres mélanges convenables sont décrits dans le brevet des Etats-Unis n° 2.663.654.

Le révélateur préféré est l'hydroquinone, mais d'autres agents de tannage révélateurs peuvent être utilisés, comme le catéchol, ou le pyrogallol.

On peut utiliser une combinaison de révélateurs dont les produits d'oxydation ont un effet tannant. Comme exemple d'une telle combinaison, on peut citer l'hydroquinone et la 1-phényl-3-pyrazolidinone. Si le révélateur se trouve dans n'importe quelle couche, autre que celle qui contient l'halogénure d'argent, il se diffusera dans cette couche immédiatement après application.

La matière exposée peut être traitée par immersion dans la solution alcaline aqueuse, ou par application de celle-ci à l'aide d'un rouleau ou d'un procédé analogue. Bien que n'importe quelle solution alcaline puisse être utilisée pour effectuer le développement, la soude est préférable. Il est souhaitable que le développement soit arrêté après un temps (déterminé pour chaque matière) en immergeant la matière dans un bain acide, par exemple, un bain aqueux d'acide acétique.

Pendant le développement, l'halogénure d'argent exposé est réduit en argent et le révélateur est oxydé. Son produit d'oxydation durcit le liant associé à l'argent révélé, et se diffuse aussi dans la couche adjacente contenant le mélange qui se colore à chaud, si toutefois cette couche est présente. Le produit de révélation oxydé diffuse directement en remontant dans la couche adjacente si celle-ci est au-dessus de la couche d'émulsion d'halogénure d'argent, ou diffuse en descendant directement si cette couche est sous la couche d'émul-

sion d'halogénure d'argent. Le produit oxydé du révélateur diffuse très peu latéralement, ainsi, si la couche contenant le mélange sensible à la chaleur existe, elle est durcie par le produit d'oxydation exactement dans les zones durcies de la couche d'émulsion d'halogénure d'argent. Après développement et durcissement de la couche contenant l'émulsion d'halogénure d'argent, et de l'autre couche s'il y en a une, les parties non durcies des deux couches sont ôtées. Cette suppression est effectuée par lavage de la matière à l'eau chaude, où, si la gélatine sert de liant dans les deux couches, on peut immerger la matière dans un agent dénaturant la gélatine, comme une solution de salicylate de sodium.

Après lavage, il reste une image en relief contenant l'argent dans le liant durci, et, si elle est là, une image en relief de la couche adjacente correspondant exactement à l'image en relief en argent. La matière qui porte cette image en argent est alors chauffée, si bien que le mélange sensible à chaud se colore. Il s'est ainsi constitué une image colorée qui renforce l'image d'argent.

Le procédé de l'invention est illustré par les dessins joints, dans lesquels :

La figure 1 montre la matière nécessaire à l'invention avant traitement;

Les figures 2, 3 et 4 montrent des étapes successives du traitement de la matière;

La figure 5 montre la matière finale après exposition et traitement.

Ainsi, dans la figure 1, une couche 1 d'émulsion d'halogénure d'argent dans la gélatine contient aussi de l'hydroquinone et un mélange produisant un colorant à chaud. Cette couche d'émulsion 1 est appliquée sur un support 2. Ces n°s 1 et 2 ont la même signification dans toutes les figures suivantes.

Dans la figure 2, la couche d'émulsion 1 est exposée à une lampe 4 à travers un négatif 3.

Dans la figure 3, on voit la couche d'émulsion 1 après développement par une solution alcaline. Les zones 5 montrent l'halogénure d'argent réduit, formant une image positive d'argent, laissant les zones vierges 6.

Dans la figure 4, on voit la couche d'émulsion 1, après suppression par lavage à l'eau chaude, des zones 6 vierges non durcies, laissant en relief les zones 5 de l'image d'argent.

Dans la figure 5, on a chauffé la matière. Les zones notées 5 dans la figure 4 sont maintenant indiquées par 7, et sont plus sombres pour montrer que, en fait, une image colorée a été formée dans ces zones, ce qui renforce l'image d'argent formée précédemment.

Le poids normal d'enduit pour la matière d'émulsion d'halogénure d'argent est de 50 à 80 mg/dm<sup>2</sup>. Grâce au procédé de cette invention, on peut le réduire à une valeur de 2 à 15 mg/dm<sup>2</sup>, tout

en obtenant une même densité de l'image, en économisant ainsi une grande quantité d'argent.

Les émulsions d'halogénure d'argent utilisées dans cette invention peuvent être sensibilisées optiquement et chimiquement de la manière habituelle.

L'exemple suivant illustre l'invention :

*Exemple.* — Pendant 60 heures, à 35°, on traite dans un broyeur à galets 12 g de 1,4',4''-tolylthio - 2',5' - diméthoxy - phényl - 3 - méthyl - 3,4' - toluène sulphonyle triazène, 28 g de benzanilide, 120 ml de gélatine aqueuse à 5 %, et quatre gouttes d'argent antimoissant « Silcolapse 437 » vendu par I.C.I. Ltd.

Pendant 60 heures, à 35° on traite dans un broyeur à galets une autre dispersion contenant 8 g de « Brenthol AS » (anilide de l'acide 2-hydroxy - 3 - naphtoïque), 28 g de benzanilide, 120 ml de gélatine aqueuse à 5 % et quatre gouttes de silcolapse.

On mélange 62,5 ml de chacune des deux dispersions, avec 208 ml de gélatine aqueuse à 5 %, 40,5 ml d'hydroquinone aqueuse à 5 %, 37,5 ml d'une émulsion stable de bromure d'iode, et on en enduit une base transparente et flexible pour obtenir un poids d'enduit de 11 mg/dm<sup>2</sup> d'argent.

L'enduit sec est exposé derrière un coin optique, à une source standard de 735 mètres-bougies pendant 1/5 de seconde puis traité de la façon suivante :

1° On applique sur la surface de l'émulsion une solution de soude aqueuse à 5 % à l'aide d'un rouleau appliqué à environ 2,5 cm/s;

2° Après 10 secondes de développement, l'enduit est immergé 10 secondes dans un bain d'arrêt d'acide acétique aqueux à 5 % pour éviter une révélation et un tannage ultérieurs;

3° Les régions ni révélées, ni tannées de l'enduit sont ôtées par immersion dans l'eau chaude (au moins 50°), et l'enduit est séché. A ce moment l'image est faite seulement d'argent et de gélatine tannée;

4° Enfin, on chauffe l'enduit à environ 160°, pendant 5 secondes, en le plaçant entre deux plaques métalliques chauffées.

La réaction du triazène sur le « Brenthol » donne une image dense, colorée en bleu.

Les densités maxima et les valeurs de contraste des images avant et après le chauffage final produisant la coloration sont :

	Contraste	D. max.
Avant .....	3,75	1,25
Après.....	11,5	3,5

Une portion d'enduit qui est fixée, lavée, séchée, et soumise au chauffage selon l'étape 4 ci-dessus, a une densité optique de 1,90.

#### RÉSUMÉ

1° Un procédé de reproduction photographique qui inclut les étapes suivantes : on expose la matière photographique, qui comprend une couche-support revêtue d'une couche contenant un halogénure d'argent dans un liant durcissable, et aussi un mélange se colorant sous l'action de la chaleur, et révélateur de l'halogénure d'argent, dont le produit d'oxydation formé par le développement est capable de durcir le liant, on développe l'image latente d'argent ainsi formée dans la matière photographique ci-nommée, en traitant cette matière à l'aide d'une solution alcaline aqueuse, ce qui durcit ces portions de la couche contenant l'halogénure d'argent en contact avec le révélateur oxydé, et on élimine les portions vierges de ladite couche, et ensuite on chauffe la matière photographique constituant ainsi une image colorée qui renforce l'image d'argent formée lors du développement.

2° Une variante du procédé selon le point 1°, dans laquelle le mélange se colorant à la chaleur est avec un liant durcissable, et se trouve dans une couche adjacente à la couche à teneur d'halogénure d'argent.

3° Une matière photographique qui inclut une couche-support, portant une couche à teneur d'halogénure d'argent dans un liant durcissable, et aussi un mélange se colorant à la chaleur, ainsi qu'un révélateur, dont le produit d'oxydation formé par développement est capable de durcir le liant.

4° Une matière photographique qui inclut une couche-support portant deux couches, dont l'une contient un halogénure d'argent dans un liant durcisseur, et l'autre comprend un mélange se colorant à la chaleur, et dans au moins l'une des couches se trouve un révélateur dont le produit d'oxydation formé est capable de durcir les liants.

5° Une matière photographique selon le point 1° ou 2° ci-dessus qui présente les caractéristiques suivantes prises isolément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. Le révélateur est l'hydroquinone;

b. Le liant durcisseur est la gélatine;

c. Le mélange qui se colore à chaud est l'un des mélanges décrits dans les brevets français n° 1.363.505 ou n° 1.421.954.

Société dite : ILFORD LIMITED

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune)

FIG.1

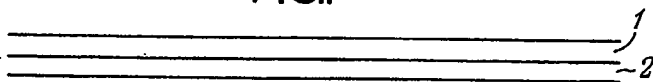


FIG.2

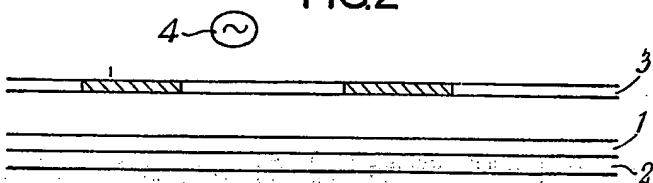


FIG.3

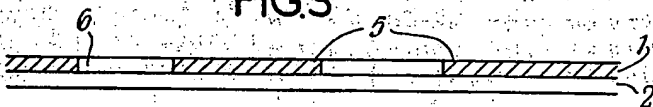


FIG.4

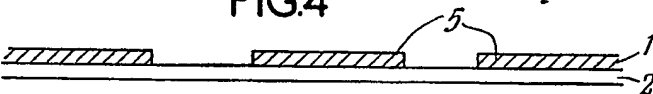


FIG.5

